

словлена наличием вакансий кислорода. Известно, что уровень протонной проводимости определяется состоянием кислородной подрешетки (ее динамикой и степенью разупорядочения), поэтому введение в анионную подрешетку иона с меньшей степенью окисления ($O^{2-} \rightarrow F^-$) может повлиять на подвижность ионов кислорода и протонов, и в конечном итоге – на величину электропроводности. В связи с этим особый интерес вызывает непосредственное воздействие на анионную подрешетку путем допирования анионной подрешетки фторид-ионами.

В данной работе осуществлен синтез составов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$, рентгенографически определены области гомогенности: $0 \leq x \leq 0.30$, $0 \leq y \leq 0.24$. Проведено комплексное исследование транспортных свойств полученных оксифторидов в широкой области температур, pO_2 , pH_2O . Осуществлена дифференциация общей проводимости на ионную (кислородную и фтор-ионную) и электронную. Выполнен анализ подвижности кислородной подрешетки. Установлено, что небольшие добавки более подвижного аниона (ионов F^-) способствуют увеличению подвижности кислорода в сухой атмосфере и протонов во влажной как результат дополнительных эффектов отталкивания ионов разной природы в анионной подрешетке. Используемый в работе метод анионного допирования может быть рекомендован как общий способ улучшения транспортных характеристик кислородно-ионных и протонных проводников.

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234 мол_а.

ВЛИЯНИЕ pH НА ПАССИВАЦИЮ И ХЛОРИДНУЮ АКТИВАЦИЮ ВИСМУТА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Пушин А.С., Рылкина М.В.

Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск ул. Университетская, д. 1

Висмут применяется в качестве компонента сплавов, используется для нанесения покрытий. В данной работе исследовано влияние кислотности среды на коррозионную стойкость висмута к локальной активации в хлоридсодержащих водных средах.

Потенциодинамическим методом изучено влияние pH ($6,5 \div 9,9$) и концентрации хлорид-ионов $С_{Cl^-}$, равной $1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-2}$ М, на электрохимическое поведение висмута в естественно аэрируемых боратных буферных растворах. Стойкость висмута к локальной хлоридной актива-

ции характеризовали потенциалом пробоя ($E_{пр}$). Потенциалы приведены по шкале стандартного водородного электрода.

Установлено, что в фоновом электролите висмут устойчиво пассивен при $E \geq 0,13\text{В}$. Потенциалы свободной коррозии ($E_{кор}$), пассивации ($E_{п}$) и полной пассивации ($E_{пп}$) линейно зависят от pH, а с ростом щелочности среды их значения уменьшаются. При повышении поляризации в области потенциалов $E \leq 2,00\text{ В}$ анодного выделения кислорода не наблюдается.

Анодная поляризация приводит к переходу висмута в пассивное состояние, обусловленное образованием на поверхности электрода оксида висмута Bi_2O_3 , что термодинамически возможно и подтверждается экспериментально в [1]. Наличие петли гистерезиса на ЦВА висмута в фоновом электролите указывает на формирование пассивной пленки на поверхности электрода. По мере повышения конечного анодного потенциала увеличивается площадь петли гистерезиса, т.е. можно предположить, что пассивная пленка утолщается. При понижении поляризации ток в широкой области потенциалов остается анодным, следовательно пассивная пленка обладает слабыми защитными свойствами.

В хлоридсодержащих боратных буферах висмут подвергается локальной активации. Установлено, что чем выше pH, тем больше критическая концентрация аниона-активатора. Из экспериментальных данных следует, что при $C_{Cl^-} \geq 10^{-2}\text{М}$ и pH 6,5 и 7,4 формирование питтингов происходит уже при $E_{кор}$, сопровождающееся осцилляциями анодного тока во всей области потенциалов. На поляризационных кривых фиксируется $E_{пр}$, а при $E > E_{пр}$ на поверхности электрода визуально обнаруживаются язвы с полированным дном и/или ямки травления.

Таким образом, экспериментально установлены следующие закономерности: $E_{пр}$ линейно зависит от C_{Cl^-} и pH при фиксированных pH или C_{Cl^-} соответственно.

1. Кузнецов Ю.И., Решетников С.Ю. Анионная активация висмута в водных растворах // Электрохимия. – 1991, т.27. – №. 1, с 64-68